

УДК 549.01

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-2-57-64

ГЕОХИМИЯ ЦИРКОНИЯ В ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ В УЛЬТРАМАФИТ-МАФИТОВЫХ ИНТРУЗИВАХ НА ПРИМЕРЕ КИВАККСКОГО РАССЛОЕННОГО МАССИВА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ)

Елизавета Петровна Микляева¹, Андрей Юрьевич Бычков²,
Ирина Юрьевна Николаева³, Мария Евгеньевна Тарнопольская⁴,
Елена Анатольевна Минервина⁵

¹ Геологический институт РАН, Москва, Россия; uxenon@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrewbychkov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2560-6423>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; niko-geo@mail.ru

⁴ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; mashatarnopolskaya@yandex.ru

⁵ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; elena-minervina@yandex.ru

Аннотация. Циркон является важным минералом, который сохраняет геохимические индикаторы магматического процесса и широко используется для геохронологии. В последнее время помимо циркона магматического происхождения выделяют зерна гидротермального генезиса. Однако термодинамического описания поведения циркония в постмагматических процессах до сих пор не получено. В данной работе на примере Киваккского расслоенного массива рассмотрено поведение циркония в ультрамафит-мафитовых интрузивах. Цирконий, как некогерентный элемент накапливается в расплаве в ходе кристаллизации массива, происходит его кристаллизация в верхней приконтактной части интрузива, а затем гидротермальное преобразование и переротложение в постмагматическом процессе.

Ключевые слова: циркон, расслоенный массив, постмагматический процесс, геохимия циркона, Кивакка

Для цитирования: Микляева Е.П., Бычков А.Ю., Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е., Минервина Е.А. Геохимия циркония в позднемагматическом процессе в ультрамафит-мафитовых интрузивах на примере Киваккского расслоенного массива (Северная Карелия) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 2. С. 57–64.

ZIRCONIUM GEOCHEMISTRY IN THE LATE MAGMATIC PROCESS IN ULTRAMAFIC-MAFIC INTRUSIONS ON THE EXAMPLE OF THE KIVAKKA LAYERED MASSIF (NORTH KARELIA)

Elizaveta P. Miklyaeva¹, Andrey Yu. Bychkov², Irina Yu. Nikolayeva³,
Mariya E. Tarnopolskaya⁴, Elena A. Minervina⁵

¹ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; uxenon@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; andrewbychkov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2560-6423>

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; niko-geo@mail.ru

⁴ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM RAS), Moscow, Russia; mashatarnopolskaya@yandex.ru

⁵ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM RAS), Moscow, Russia; elena-minervina@yandex.ru

Abstract. The zircon is an important mineral that preserves geochemical indicators of the magmatic process and is widely used for geochronology. Recently, in addition to zircon of magmatic origin, grains of hydrothermal origin have been isolated. However, a thermodynamic description of the behavior of zirconium in postmagmatic processes has not yet been obtained. In this work, using the example of the Kivakka layered massif, the behavior of zirconium in ultramafic-mafic intrusions is considered. Zirconium, as an incoherent element, accumulates in the melt during crystallization of the massif; it crystallizes in the upper contact part of the intrusion, and then undergoes hydrothermal transformation and re-deposition in the postmagmatic process.

Keywords: zircon, layered massif, post-magmatic process, zircon geochemistry, Kivakka

For citation: Miklyaeva E.P., Bychkov A.Yu., Nikolayeva I.Yu., Tarnopolskaya M.E., Minervina E.A. Zirconium geochemistry in the late magmatic process in ultramafic-mafic intrusions on the example of the Kivakka layered massif (North Karelia). *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 2: 57–64. (In Russ.).

Введение. Раннепротерозойские расслоенные мафит-ультрамафитовые интрузии образуют протяженный пояс в северной Фенноскандии вдоль Полярного круга [Alapieti et al., 1990]. Многочисленные петрологические и геохимические исследования различных мафит-ультрамафитовых пород расслоенных интрузивов показывают, что основным механизмом их образования является фракционная кристаллизация. Несмотря на различия в составе родительских магм, общая последовательность кристаллизации обеспечивается физико-химическими условиями застывания массива.

Образование расслоенных интрузивов интерпретировалось различными исследователями как результат направленной кристаллизации интрузии от границ камеры до ее центральной части [Martin, 1990; Laturov, Chistyakova, 2009], или к образованию кристаллов в своде камеры с последующим их погружением и скоплением на дне [Коптев-Дворников и др., 2001; Бычкова, Коптев-Дворников, 2004]. Как правило, в центре внимания исследований расслоенных интрузивов находятся расслоенные серии, а лейкократовые породы верхних зон массивов, расположенных непосредственно под крышей интрузивной камеры не вызывают интереса, так как не перспективны с точки зрения минеральных ресурсов. Тем не менее, они интересны нетипичным химическим и минеральным составом по сравнению с расслоенными сериями. В некоторых крупных массивах, таких как Бушвельд, лейкократовые породы изучены достаточно хорошо [Van Tongeren, 2010; Sawthorn, 2013], но эти породы никогда не изучались или исследованы фрагментарно в других массивах. Помимо кристаллизации, могут существовать другие факторы, также вовлеченные в процесс генезиса лейкократовых пород, такие как контаминация, смешение мантийных и коровых магм, минеральное растворение, несмесимость силикатных расплавов и постмагматические процессы. Анализ публикаций, посвященных различным расслоенным интрузиям [Wager, Brown, 1968; Sawthorn, 2013] показывает, что в большинстве расслоенных массивов Верхняя приконтактная зона представлена лейкократовыми породами, существенно обогащенными некогерентными элементами, имеет нетипичный для расслоенного массива химический и минеральный состав.

В породах Верхней приконтактной зоны Киваккского массива присутствуют различные акцессорные минералы, в том числе кристаллы циркона разных форм, затронутые постмагматическими гидротермальными процессами. Стабильность циркона делает его мощным геохронологическим, изотопным и геохимическим инструментом, однако при этом важно оценивать вероятность подвижности элементов в цирконе в зависимости от степени метамиктизации и гидротермальных изменений в поврежденных зонах.

В данной работе рассматривается химический состав минералов циркония, особенности изменений и взаимного расположения акцессорных минералов

лейкократовых стяжений габбро-норитов Верхней приконтактной зоны Киваккского массива. На основе рассмотренного материала делаются выводы о мобилизации циркония и переотложении минералов в постмагматическом процессе.

Характеристика Киваккского расслоенного интрузива. Геологическое строение ультрамафит-мафитового Киваккского расслоенного интрузива хорошо изучено [Коптев-Дворников и др., 2001]. Интрузия отличается неоднородностью и выраженной стратификацией. Кажущаяся толщина интрузивного тела в центральной части достигает ~2000 м. Возраст массива оценивается по Sm-Nd модели в 2423–2420 млн лет [Amelin, Semenov, 1996].

В отличие от большинства докембрийских массивов Балтийского щита, Киваккский массив сложен относительно свежими неизменными породами. Для структуры массива характерна последовательная смена пород различной степени дифференциации, осложненная ритмичным переслаиванием.

Геологический разрез массива также подробно изучен [Коптев-Дворников и др., 2001; Бычкова, Коптев-Дворников, 2004], включая детальное петрографическое описание с акцентом на основные породообразующие и акцессорные минералы среди кумулятивных минералов (кумуляс) и интеркумулятивной основной массы (интеркумуляс).

Большая часть верхних зон расслоенных интрузий разного возраста, например, Бушвельд (Южная Африка), Скаергаард (Гренландия), Стиллуотер (Монтана, США), Йоко-Довырен (Байкальский регион, Россия), Ципринга (Северная Карелия, Россия), а также Кивакка, характеризуются систематическим появлением экзотических лейкократовых пород с необычными химическими характеристиками по сравнению с вмещающими породами этих массивов [McCallum, 1996; Sawthorn, 2013].

Данные породы всех названных массивов, называемые гранофирами, характеризуются симплектитовыми сростаниями кварца и полевого шпата. Они обогащены титаном, калием, фосфором и редкоземельными элементами.

Систематический анализ полученных данных о химическом составе продуктов магматической дифференциации Киваккского интрузива и лейкократовых гранофировых тел во вмещающих габбро-норитах показывает, что эти породы существенно отличаются от всех известных пород массива, в том числе от вмещающих габбро-норитов, где они локализируются. Например, гранофиры характеризуются аномально высокими концентрациями фосфора и редкоземельных элементов и циркония. Еще одна особенность лейкократовых линз — наличие отрицательной Eu аномалии, тогда как вмещающие габбро-нориты имеют положительную Eu аномалию, указывающую на наличие значительной доли плагиоклаза в породах [Bychkova et al., 2019a].

Материалы и методы исследования. Материалом для исследования послужили образцы из пород

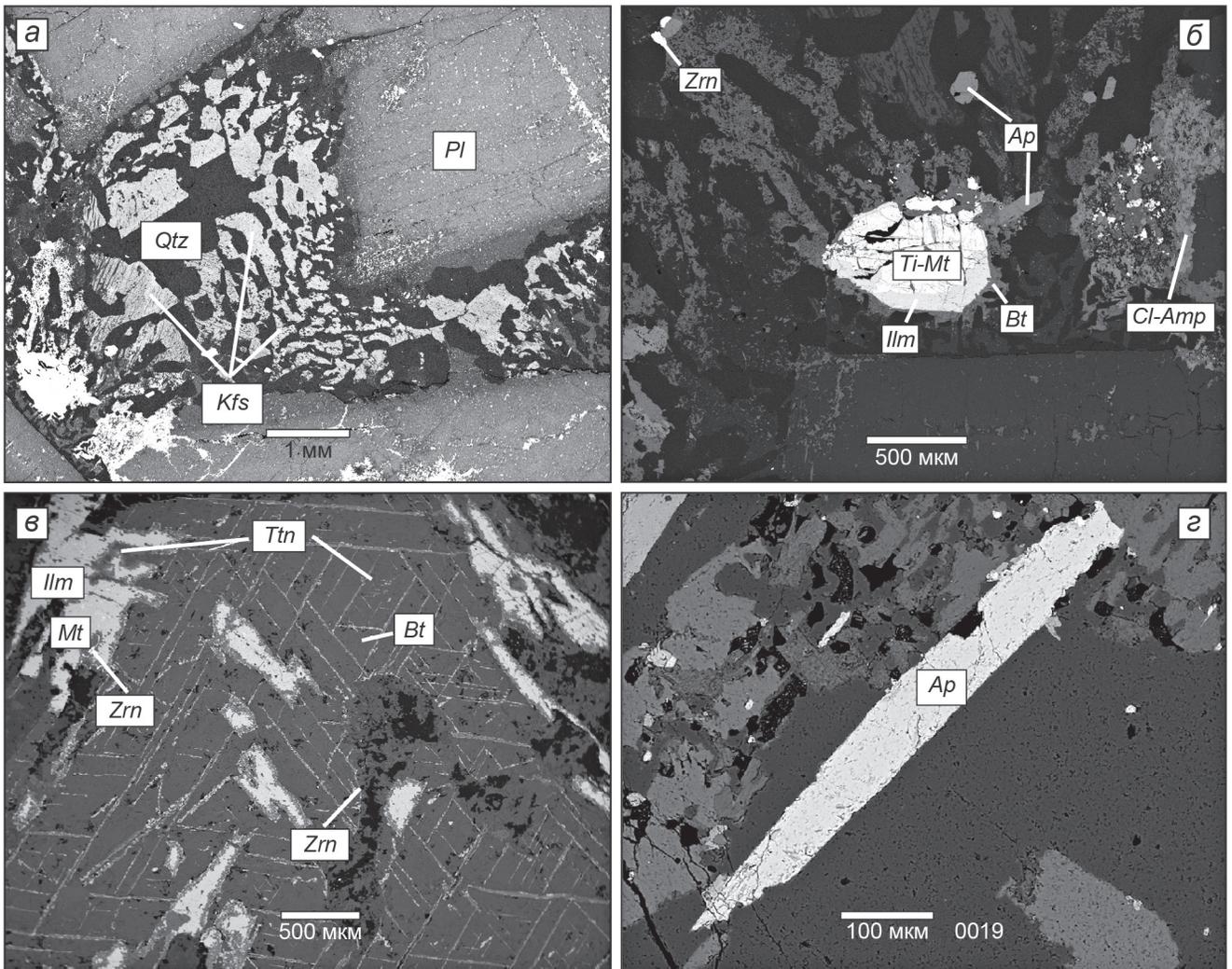


Рис. 1. Минералы лейкократовых стяжений Верхней приконтактной зоны Кивакского массива: а — симплектитовые срастания кварца с КФС, б — титаномагнетит и ильменит, в — замещение рудных минералов биотитом с оторочками циркона в трещинах, г — кристалл апатита

лейкократовых стяжений в габбро-норитах Верхней приконтактной зоны Кивакского массива — KVP 74, KVP 76, KVP 73 и KVP 84, из которых были изготовлены прозрачно-полированные шлифы.

Микронзондовые исследования минералов выполнены на электронном микроскопе «Jeol» (JSM6480LV) в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Локальный количественный анализ химического состава минералов проводили с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа «IncaEnergy-350». Аналитик В.О. Япаскерт.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) использовалась с целью определения редкоземельных элементов и других примесей в ИГЕМ РАН. Анализ проводился на квадрупольном масс-спектрометре ThermoXSeries 2 с системой лазерного пробоотбора NewWaveUP213. Размер кратеров составлял 80–100 мкм. Исследуемый материал образца отбирается под воздействием сфокусированного

лазерного луча и транспортируется газом-носителем (гелием) в высокотемпературную (6000–8000 °С) плазму, где ионизируется аналогично аэрозолю жидкого образца. В качестве градуировочной серии использовались стандартные образцы силикатных стекол NIST-SRM-610, NIST-SRM-612, NIST-SRM-614.

Термодинамические расчеты проводились с использованием программного комплекса HCh [Шваров, 2008]. Использована 14-компонентная мультисистема Al-Ca-Cl-F-Fe-H-K-Mg-Na-O-P-Si-Ti-Zr, в которой возможно образование 34 минералов и водного раствора, описываемого 71 формой нахождения элементов. Термодинамические характеристики комплексов циркония взяты из работ [Shock, et al., 1997; Migdisov, et al., 2011; Тарнопольская, Бычков, 2019].

Результаты и их обсуждение. Особенности минерального состава пород верхней приконтактной зоны Кивакского массива. Стяжения верхней приконтактной зоны обладают нехарактерным для массива минеральным составом. Размер графических срастаний кварца с полевым шпатом, встреча-

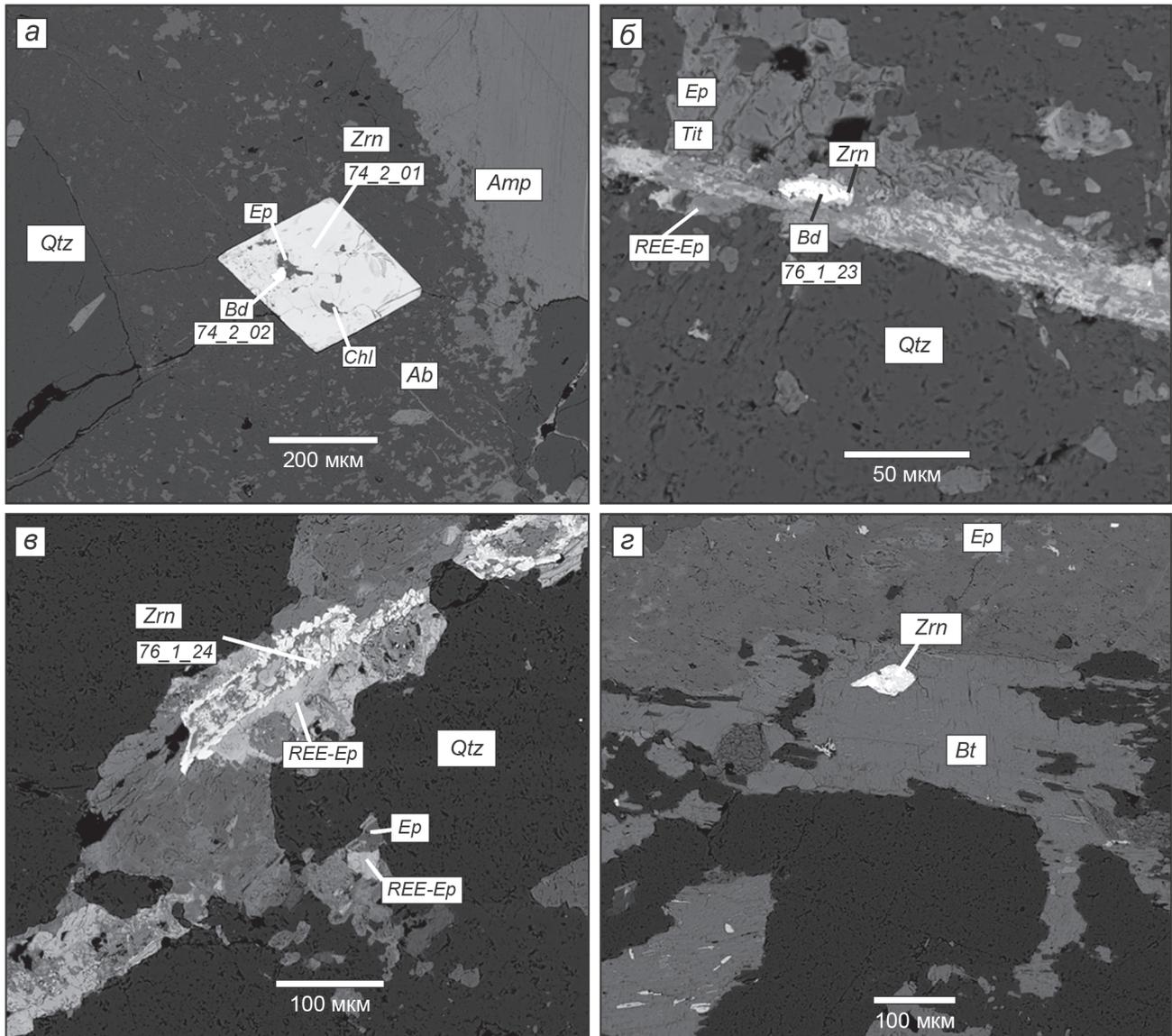


Рис. 2. Минералы Zr в породах лейкократовых стяжений Верхней приконтактной зоны Кивакского массива: а — идиоморфный кристалл циркона (KVP74.2), б — кайма циркона на зерне бадделеита (KVP76.1), в — замещение зерна бадделеита (?) цирконом (KVP76.1), з — субидиоморфное зерно циркона (KVP84.2)

ющихся среди крупно- и гигантозернистых пород линзовидных стяжений, составляет около 1–10 мм (рис. 1, а). Наряду с симплектитовыми срастаниями в линзах присутствуют отдельные крупные зерна кварца (около 15%), плагиоклаза и полевых шпатов (20–30%). Зерна плагиоклаза субидиоморфны, около 2 мм длиной, с учетом вторичных изменений, альбитизации и сосюритизации. Биотит присутствует в виде крупных таблитчатых и мелких ксеноморфных кристаллов размером до 1,8 мм, содержание его в породах около 10–15%. Зерна пироксена крупные, субидиоморфные, размером около 1–2 мм, часто полностью или частично заменяются амфиболом. Присутствует и клинопироксен, и пижонит. Часто зерна пироксена частично замещаются амфиболом. Размеры неизмененных зерен пироксена около 0,5 мм. Содержание пироксена в породах составляет от 5 до 10%.

Амфибол представлен крупными ксеноморфными кристаллами, плеохроирующими в сине-зеленых тонах с ярко-зеленой хлорсодержащей зоной по краю, около 2 мм в длину. Содержание амфибола в породе около 20%.

Рудные минералы представлены титаномагнетитом, ассоциирующим с ильменитом (рис. 1, б). В ильмените наблюдаются ламели магнетита. Первичные субидиоморфные кристаллы рудного минерала размером в первые миллиметры, в стяжениях были замещены биотитом. Многочисленные трещины по спайности исходного кристалла заполнены оторочками титанита и циркона (рис. 1, в).

Апатит присутствует в виде игольчатых кристаллов различного размера, до 2 мм (рис. 1, з). Распределены они неравномерно и сложно определить их количественное содержание в породе. Некоторые из апатитов идиоморфны, в то время как другие ха-

рактируются наличием трещин и неровных краев. Во многих кристаллах присутствуют участки, обогащенные *Сl*. Среди акцессорных минералов встречается титанит, возможно вторичный, бесцветный, размером до 0,9 мм, связанный с оксидами Fe и Ti. Также наблюдаются продолговатые, таблитчатые, бесцветные кристаллы эпидота (10 %).

В лейкократовых крупнозернистых стяжениях габбро-норитов Верхней приконтактной зоны Киваккского массива встречаются зерна циркона и бадделеита. Зерна в основном имеют размеры от 50 до 100 мкм (рис. 2, *з*). В ряде случаев центр зерна выполнен бадделеитом, кристаллизовавшимся на более ранних стадиях дифференциации расплава, а циркон образует вокруг него кайму (рис. 2, *б*), в некоторых случаях циркон замещает его полностью (рис. 2, *в*). Такие зерна субидiomорфны, присутствуют в ассоциации с биотитом, эпидотом и амфиболом, имеют вторичное происхождение.

Также в шлифах было обнаружено более крупное идиоморфное зерно циркона размером 300 мкм (рис. 2, *а*). В зерне наблюдаются трещины, ведущие к хлоритизированным и эпидотизированным участкам. Внутри этой зоны находится мелкое (около 40 мкм) зерно бадделеита. Значительных следов метамиктизации циркона на изображении СЭМ не было обнаружено. Для данного зерна был проведен анализ методом LA-ICP-MS, установлено распределение редкоземельных элементов (rare-earth element, REE).

Геохимические особенности минералов циркония. В образцах лейкократовых стяжений присутствуют кристаллы циркона разных форм — крупные идиоморфные, каймы из мелких кристаллов циркона на других минералах и отдельные мелкие зерна, а также бадделеит и цирконолит. Химический состав минералов циркония был определен с помощью электронного микрозонда (табл. 1). Отношения Zr/Hf в некоторых цирконах различаются в два раза, разброс значений от 35 до 78. Крупный кристалл циркона был проанализирован методом LA-ICP-MS. В распределении редкоземельных элементов идиоморфного циркона верхней приконтактной зоны Киваккского массива присутствует характерное для циркона обогащение тяжелыми REE и обеднение легкими, относительно *Сl* хондрита [McDonough, Sun, 1995]. При этом наблюдаются положительная Ce аномалия (18,3 и 5,5) и отрицательная Eu аномалия (0,04 и 0,07) (рис. 3).

Суммарное содержание REE в цирконе Киваккского массива высоко (8735; 9637 ppm, табл. 2), что сравнимо с содержанием в гранитоидах [Thomas et al., 2002] и значительно превышает суммарное со-

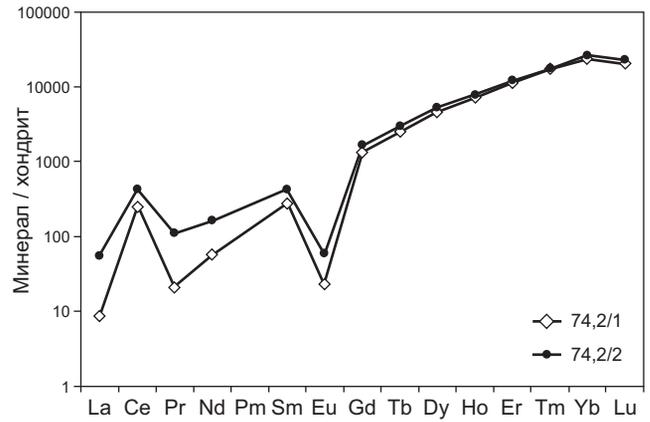


Рис. 3. Диаграмма распределения редкоземельных элементов в цирконе ВПЗ Киваккского массива

Таблица 1

Состав макрокомпонентов циркона и бадделеита ВПЗ Киваккского массива (мас. %)

	SiO ₂	CaO	TiO ₂	FeO	ZrO ₂	HfO ₂	Total	ZrO ₂ /HfO ₂
Циркон								
KVP76.1	32,47	0,09	–	0,36	64,86	1,84	99,61	35,25
KVP74.2	32,20	–	–	–	64,14	1,65	97,99	38,87
KVP73	32,17	0,15	–	0,22	64,14	0,82	99,59	78,22
KVP84.2	32,86	–	0,51	1,01	65,60	0,90	102,53	72,89
KVP 16_08	31,32	–	0,32	0,24	64,53	0,49	96,9	131,69
KVP 16_09	31,63	–	–	0,92	64,75	–	97,3	–
Бадделеит								
KVP73	–	–	0,62	0,12	95,44	1,37	99,94	69,66
KVP76.1	–	0,11	0,66	0,28	96,36	2,57	99,97	37,49

держание REE циркона аналогичного расслоенного комплекса Стиллаутер, где наибольшее суммарное значение REE в цирконе обнаружено в анортозитах Средней расслоенной серии и не превышает 2452 ppm [Wall et al., 2018]. Также в цирконе Киваккского массива резко отрицательные Eu аномалии, сопоставимые по значениям только с аномалиями циркона из анортозитов в комплексе Стиллаутер (0,03) [Wall et al., 2018].

В Киваккском массиве это обусловлено высокой степенью дифференциации пород стяжений Верхней приконтактной зоны Киваккского массива, валовое значение REE в породах массива растет вверх по разрезу, достигая резкого пика концентрации в породах лейкократовых стяжений [Бычкова и др., 2019].

В цирконе присутствуют Ce-аномалии, по величине занимающие промежуточное положение между

Таблица 2

Содержание REE в цирконе ВПЗ Киваккского массива (ppm)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Yb) _n	(Sm/La) _n	Сумма
74.2/1	2	147	1.9	26	41	1.3	263	92	1117	405	1795	413	3927	503	0,04	18,33	0,0003	33,06	8735
74.2/2	13	259	10.1	74	62	3.3	323	110	1282	434	1927	428	4152	560	0,07	5,47	0,0021	7,77	9637

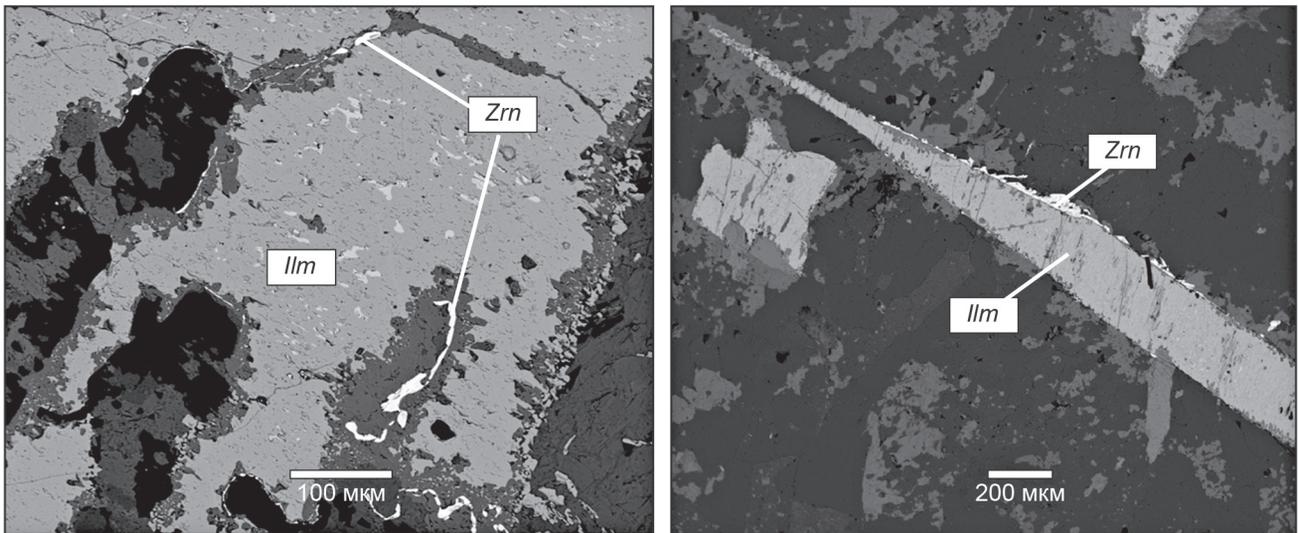


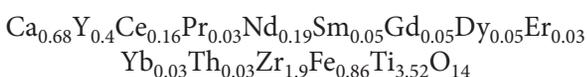
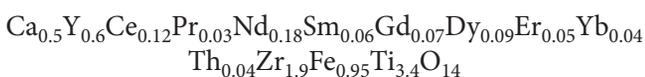
Рис. 4. Оторочки циркона на ильмените в Верхней приконтактной зоне Киваккского массива

цирконами магматического и гидротермального происхождения. Отношение $(\text{Sm}/\text{La})_n$ в одной части зерна циркона соответствует магматическому циркону, в другой приближается к значениям для гидротермального. Сопоставления отношения $(\text{Sm}/\text{La})_n$ с Ce-аномалией и содержанием La также показывают, что циркон занимает промежуточное положение, причем одна зона более тяготеет к циркону магматического происхождения, другая — гидротермального. Подобное распределение REE характерно для циркона магматического происхождения, затронутого гидротермальными изменениями [Hoskin, 2005]. На гидротермальную переработку также указывает наличие обогащенной хлором каймы на апатитах и эпидотах лейкократовых стяжений Киваккского массива, трещины в кристалле циркона, сопровождающиеся хлоритизированными и эпидотизированными зонами.

Циркон обогащен легкими REE. Подобное обогащение было показано и для циркона в гранофирах массива Стиллуотер [Wall et al., 2018], из чего исследователями был сделан вывод об обогащенности флюида легкими REE.

Для циркона, замещающих кристаллы бадделеита и других минералов провести анализ REE не представляется возможным, но по их форме и взаимоотношениям с другими минералами можно сделать вывод об их постмагматическом происхождении.

Также в линзовидных образованиях Верхней приконтактной зоны присутствуют мелкие кристаллы цирконолита. По результатам микрозондового анализа было обнаружено его обогащение REE и установлена химическая формула для двух зерен цирконолита:



Условия и механизм образования минералов циркония. Основная часть пород Верхней приконтактной зоны, представленных равномернозернистыми габбро-норитами, кристаллизовалась при температуре около 1200 °С [Buchkova et al., 2019a]. Кристаллы, слагающие габбро-нориты, субидiomорфные, по мере приближения к лейкократовым стяжениям размеры кристаллов увеличиваются от долей мм до первых см.

В очагах остаточного расплава происходит кристаллизация апатита и титаномагнетита. Кристаллы апатита идиоморфные, удлиненные, достигают размеров до первых миллиметров в длину, иногда образуют сростки с титаномагнетитом. Кристаллизация апатита начинается еще на последних стадиях кристаллизации габбро-норитов, предположительно при температурах около 1000–900 °С, единичные кристаллы апатита захватываются крупными кристаллами пироксена. Часть кристаллов апатита захвачена измененными зернами амфибола, в основном же апатит сосредоточен в кварц-полевошпатовых сростаниях. На этой стадии образуются также субидiomорфные кристаллы сфена и циркона магматического происхождения, также мелкие кристаллы рутила и цирконолита.

Режим фтора и хлора в постмагматических флюидах установлен по составу апатита с использованием уравнений из работы [Коржинский, 1981; Аксюк, 2002]. Результаты показали, что в равновесии с апатитом флюиде соотношение активности $\lg(X_{\text{HF}}/X_{\text{H}_2\text{O}}) = -2,4$, $\lg(X_{\text{HCl}}/X_{\text{H}_2\text{O}}) = -3,0$.

Кристаллы титаномагнетита субидiomорфные, размером до первых миллиметров. При температуре около 690 °С [Ghiorso, Evans, 2008] происходит распад твердого раствора с образованием ильменита и магнетита. При дальнейшем понижении температуры в данных структурах распада происходит замещение магнетита биотитом. Происходит также амфиболизация пироксенов по краям кристаллов, амфиболовые оторочки обогащены хлором. Соглас-

но расчетам в комплексе программ HCh концентрация Zr, находящегося во флюиде преимущественно в виде фторидных комплексов, начинает снижаться при температуре 600 °С и падает до минимума при 350 °С. Эти условия соответствуют выпадению из раствора гидротермального циркона. Мы наблюдаем тонкие оторочки гидротермального циркона на зернах ильменита (рис. 4). Ti, обладающий схожими свойствами с Zr, вступает с ним в конкуренцию, что вызывает разрушение комплексов Zr и отложение циркона на поверхности Ti-содержащих минералов. Этот циркон обладает низким содержанием Hf по сравнению с магматическим цирконом ВПЗ Киваккского массива (KVP 16_08, KVP 16_09, табл. 1).

Процесс кристаллизации завершается образованием кварц-полевошпатовых сростаний при температуре около 570 °С, рассчитанной с помощью двуполевошпатового геотермометра [Putirka, 2008]. Симплектиты локализуются между крупными кристаллами плагиоклаза и концентрируют в себе большую часть апатита и других акцессорных минералов.

При дальнейшем остывании массива происходит ряд низкотемпературных изменений: серицитизация, хлоритизация, эпидотизация. Часть эпидота обогащено REE, также обогащаются редкоземельными элементами и некоторые зоны кристаллов апатита.

Образование гидротермального циркония может быть объяснено путем термодинамических расчетов. Используя оценки температуры и давления, полученных при исследовании становления верхней приконтактной зоны [Buchkova et al., 2019a] и оценок, выполненных в настоящей работе, можно реконструировать взаимодействие вода/порода. Флюид отделился от габбро-норитового расплава при кристаллизации парагенезиса плагиоклаз+бронизит+пижонит (900 °С, 2 кбар). При снижении температуры флюид находится в равновесии с минералами верхней приконтактной зоны при порододоминирующем режиме. Отношение порода/вода выбрано 20, что соответствует содержанию воды в остаточном расплаве 5 масс.%. Во флюиде задано соотношение H₂O, HCl и HF согласно оценке, приведенной выше. Остальные компоненты в растворе определяются насыщением относительно минералов породы. Состав породы соответствует составу гранофира Верхней приконтактной зоны из работы [Buchkova, et al., 2019a]. Рассчитаны равновесные состояния системы при снижении температуры от 900 °С (шаг 1) до 100 °С (шаг 17) и давлении 2 кбар.

Результаты расчетов показали, что при температуре выше 600 °С устойчив парагенезис плагиоклаз + диопсид + тремолит (± парагонит, ± эпидот + хлорит), при меньшей температуре устойчивы кварц + плагиоклаз + волластонит + эпидот + хлорит (рис. 5, а). При температуре 200 °С появляется парагонит. Эти парагенезисы в целом отвечают наблюдаемым вторичным минералам в Верхней приконтактной зоне. Во всех парагенезисах присутствует циркон и F-apatit. Устойчивость апатита приводит

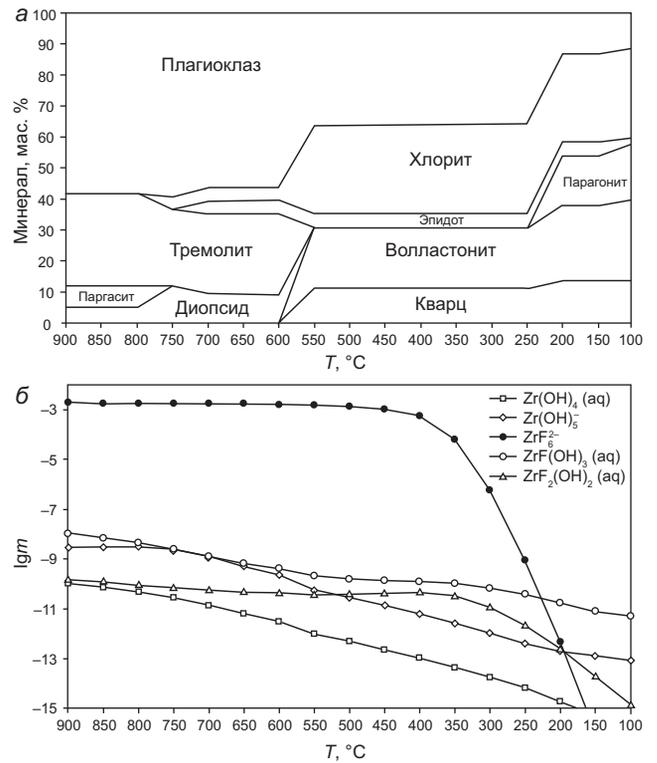


Рис. 5. Результаты термодинамических расчетов взаимодействия гранофира Верхней приконтактной зоны с постмагматическим флюидом: равновесные парагенезисы (а) и формы переноса циркония в растворе (б)

к тому, что активность HF в растворе задается его растворимостью. В результате общая концентрация фтора оказалась ниже, чем заданная изначально и составила 0,006–0,012 моль/кг. Формы нахождения циркония в растворе показаны на рис. 5, б. При температуре свыше 200 °С преобладает комплекс ZrF₆²⁻, он обеспечивает высокую растворимость циркона, достигающую 180 ppm при 800 °С. В этих условиях практически весь фтор оказывается связан с цирконием.

При снижении температуры в интервале 400–300 °С происходит резкое уменьшение концентрации циркония и отложение гидротермального циркона. Результаты расчетов показали, что при постмагматических процессах в присутствии фтора на уровне насыщения по F-apatиту, растворимость циркона очень велика и может обеспечить его переотложение. Интересно отметить, что связь циркона и ильменита может объясняться тем, что происходит конкуренция за фтор между комплексами этих элементов.

Выводы. В результате работы было проведено комплексное исследование химического состава пород и минералов наименее изученной Верхней приконтактной зоны Киваккского расслоенного интрузива. Среди однородных мелко-, средне- и крупнозернистых габбро-норитовых пород Верхней приконтактной зоны выделяются линзовидные стяжения контрастного состава, обогащенные некогерентными элементами, представляющие собой крайние дифференциаты массива. Подобные образования характерны и для других расслоенных

массивов, следовательно, это явление закономерно и его нельзя считать случайным.

В стяжениях выявлено наличие обогащенных REE минеральных фаз, минералов циркония, следы гидротермальной переработки минералов богатым Cl флюидом. Характер взаимоотношений минералов и особенности распределения REE в цирконе позволяет предположить переотложение циркона вследствие мобилизации Zr флюидом при определенных условиях, а также гидротермальную переработку магматического циркона и обогащение его легкими REE.

Результаты термодинамических расчетов показали, что в постмагматических процессах комплекс ZrF_6^{2-} обеспечивает высокую растворимость цир-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксюк А.М. Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. № 10. С. 630–644.

Бычкова Я.В., Бычков Д.А., Минервина Е.А. и др. Закономерности распределения редкоземельных элементов в Кивакском оливинит-габброноритовом расслоенном интрузиве (Северная Карелия) // Геохимия. 2019. Т. 64, № 2. С. 145–167.

Бычкова Я.В., Коптев-Дворников Е.В. Ритмическая расслоенность кивакского типа: геология, петрография, петрохимия, гипотеза формирования // Петрология. 2004. Т. 12, № 3. С. 281–302.

Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Хворов Д.М. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия) // Петрология. 2001. Т. 9, № 1. С. 3–27.

Коржинский М.А. Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl и HF в гидротермальном флюиде // Геохимия. 1981. № 5. С. 689–706.

Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю. Экспериментальное исследование устойчивости ZrF_6^{2-} в гидротермальных растворах при 90–255°C // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2019. № 6. С. 107–111.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Alapieti T., Filén B., Lahtinen J., et al. Early Proterozoic layered intrusions in the northeastern part of the Fennoscandian Shield // Miner. Petrol. 1990. Vol. 42. P. 1–22.

Amelin Yu. V., Semenov V.S. Nd and Sr isotope geochemistry of the mafic layered intrusions in the eastern Baltic shield: implications for the sources and contamination of Paleoproterozoic continental mafic magmas // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 124. P. 255–272.

Bychkova Y.V., Mikliaeva E.P., Koptev-Dvornikov E.V., et al. Proterozoic kivakka layered mafic-ultramafic intrusion, northern Karelia, Russia: Implications for the origin of granulites of the upper boundary group // Precambrian Research. 2019a. Vol. 331. P. 1–21.

Cawthorn R.G. The residual of Roof Zone of the Bushveld Complex, South Africa // Journal of Petrology. 2013. Vol. 54, № 9. P. 1875–1900.

Ghiorso M.S., Evans B.W. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide

кона, превышающую 100 ppm. При этом большая часть фтора оказывается связанной в этот комплекс.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова № 121061600048-7 «Развитие комплексных методов физической, прогнозно-поисковой и экологической геохимии». Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Электронно-зондовый микроанализ минерального вещества», приобретенного по Программе развития МГУ.

Благодарности. Авторы благодарны Я.В. Бычковой за постановку задачи и материалы для исследования, а также В.О. Япаскурту за проведение микронзондовых исследований.

geothermometer and oxygen-barometer. American Journal of Science. 2008. Vol. 308. P. 957–1039.

Hoskin P.W. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. Vol. 69, № 3. P. 637–648.

Latypov R., Chistyakova S. Phase equilibria testing of a multiple pulse mechanism for origin of maficultramafic intrusions: a case example of the Shiant Isles Main Sill, NW Scotland // Geol. Mag. 2009. Vol. 146, № 6. P. 851–875.

Martin D. Crystal settling and in situ crystallization in aqueous solutions in magma chambers // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. Vol. 96. P. 336–348.

McCallum I.S. The Stillwater complex // Developments in Petrology. 1996. Vol. 15. P. 441–484.

McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. Vol. 120. P. 223–253.

Migdisov Art. A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO_2) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75, № 23. P. 7426–7434.

Putirka K.D. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2008. Vol. 69(1). P. 61–120. doi:10.2138/rmg.2008.69.3

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. et Cosmoch. Acta. 1997. Vol. 61, № 5. P. 907–950.

Thomas J.B., Bodnar R.J., Shimizu N., Sinha A.K. Determination of zircon/melt trace element partition coefficient from SIMS analysis of melt inclusions in zircon // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. Vol. 66, № 16. P. 2887–2901.

VanTongeren J.A., Mathez E.A., Kelemen P.B. A felsic end to Bushveld differentiation // Journal of Petrology. 2010. Vol. 51. P. 1891–1912.

Wager L., Brown G. Layered Igneous Rocks. Edinburg and London, 1968.

Wall C.J., Scoates J.S., Weis D., et al. The Stillwater Complex: Integrating Zircon Geochronological and Geochemical Constraints on the Age, Emplacement History and Crystallization of a Large, Open-System Layered Intrusion // Journal of Petrology. 2018. Vol. 59, № 1. P. 153–190.

Статья поступила в редакцию 09.10.2024, одобрена после рецензирования 30.10.2024, принята к публикации 23.05.2025